

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-074898

(43)Date of publication of application : 15.06.1979

---

(51)Int.Cl.

C08G 59/14

---

(21)Application number : 52-142268

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1977

(72)Inventor : OTSUKA IWAHIRO  
KAWAHARA HIROSHI

---

### (54) PREPARATION OF EPOXY RESIN

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a light-colored, high polymeric epoxy resin having high heat resistance, by reacting a low molecular epoxy resin having 2 or more epoxy groups, with a dihydric phenol, in the presence of a quaternary ammonium salt as a catalyst.

CONSTITUTION: A high polymeric epoxy resin useful for laminating, molding, powder coating, etc., is prepared by reacting (A) a low molecular epoxy resin having two or more 1,2-epoxy groups, pref. the resin of the formula (n is an integer of 0-4; A is a residue of dihydric phenol such as bisphenol A) obtained by the reaction of bisphenol A with epichlorohydrin, with (B) a dihydric phenol, in the presence of (C) 0.0001-0.05 mole, based on 1 mole of the dihydric phenol, of a catalyst comprising a quaternary ammonium salt such as methyl tricaprilyl ammonium chloride, in the absence of solvent, at 100-200°C.

AN 1979:576136 HCAPLUS  
 DN 91:176136  
 OREF 91:28421a,28424a  
 ED Entered STN: 12 May 1984  
 TI Manufacture of epoxy resins  
 IN Otsuka, Yoshihiro; Kawahara, Hiroshi  
 PA Asahi Glass Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC C08G059-14  
 CC 36-3 (Plastics Manufacture and Processing)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	----	-----	-----	-----
PI	JP 54074898	A	19790615	JP 1977-142268	19771129
	JP 61027406	B	19860625		
PRAI	JP 1977-142268	A	19771129		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
-----	-----	-----
JP 54074898	IC	C08G059-14
	IPCI	C08G0059-14; C08G0059-00 [C*]
	IPCR	C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-00 [I,A]; C08G0059-14 [I,A]; C08G0059-50 [I,A]

AB Epoxy resins were treated with biphenols in the presence of a quaternary ammonium salt for increased mol. weight. Thus, 268 parts bisphenol A-epichlorohydrin copolymer (epoxy equivalent 190) was treated with 149 parts tetrabromobisphenol A in the presence of 0.16 part Aliquat 336 [5137-55-3] at 150° for 5 h to give a resin with epoxy equivalent 505.5, stable <30 h at 120°.

ST epoxy resin chain extender bisphenol; ammonium catalyst epoxy resin

IT Quaternary ammonium compounds, uses and miscellaneous  
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
 (catalysts, in manufacture of chain-extended epoxy resins)

IT Epoxy resins, preparation  
 RL: PREP (Preparation)  
 (manufacture of chain-extended, catalysts for)

IT Polymerization catalysts  
 (quaternary ammonium compds., in chain extension of epoxy resins)

IT 56-37-1 2390-64-9 5137-55-3  
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
 (catalysts, in manufacture of chain extended epoxy resins)

IT 25068-38-6P  
 RL: PREP (Preparation)  
 (manufacture of high-mol.-weight, catalysts for)

IT 26265-08-7P  
 RL: IMF (Industrial manufacture); PREP (Preparation)  
 (manufacture of, catalyst for)

DERWENT-ACC-NO: 1979-55348B

DERWENT-WEEK: 198629

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High mol. wt. epoxy! resin prodn. by reacting low mol.  
wt. epoxy! resin with dihydric phenol in presence of  
quat. ammonium salt catalyst

INVENTOR: KAWAHARA H; OTSUKA I

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI GLASS CO LTD[ASAG]

PRIORITY-DATA: 1977JP-142268 (November 29, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 54074898 A</u>	June 15, 1979	JA
JP 86027406 B	June 25, 1986	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 54074898A	N/A	1977JP-142268	November 29, 1977

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C08G59/00	20060101
CIPS	C08G59/14	20060101
CIPS	C08G59/50	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54074898 A

BASIC-ABSTRACT:

Method comprises reacting epoxy resin (a) having  $\geq 1,2$ -epoxy gp. with dihydric phenol (b) in presence of quat ammonium salt catalysts. Pref. Epoxy resin (a) is produced from dihydric phenol, dihydric alcohol and epichlorohydrine, and is of formula (I) (where  $n = 0-4$  and A is dihydric phenol residue. Dihydric phenols are bisphenol of formula (II) (where Y is 1-5C alkylene, halogenated alkylene,  $-SO_2-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ , or  $-O-$ , Y is Cl or Br, and h and k are 0-4.)

The prod. has high in m.pt. low colouration good heat stability it is useful for laminates, mouldings, coatings, adhesives, etc.

TITLE-TERMS: HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYEPOXIDE RESIN PRODUCE REACT LOW DI  
HYDRIC PHENOL PRESENCE QUATERNARY AMMONIUM SALT CATALYST

ADDL-INDEXING-TERMS:

LAMINATE MOULD COATING ADHESIVE

DERWENT-CLASS: A21

CPI-CODES: A02-A; A05-A02; A05-A03;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0034 0203 0208 0209 0229 1282 1313 1373 1375 1377 1601 2002 2043  
2065 2178 2198 2545 2585 2589 2600 2667 2685 2718  
Multipunch Codes: 03- 045 05- 062 063 169 199 220 221 222 226 231 240 263 273  
293 331 336 359 37& 400 476 477 516 518 541 546 575 583 589 604 608 609 689 720  
721

⑬日本国特許庁(JP)

⑭特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54—74898

⑮Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 G 59/14

識別記号 ⑯日本分類  
26(5) K 0

庁内整理番号 ⑰公開 昭和54年(1979)6月15日  
7823—4 J

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱エポキシ樹脂の製造方法

⑲発明者 川原宏

横浜市緑区美しが丘3—51—7

⑳特 願 昭52—142268

㉑出 願 人 旭硝子株式会社

㉒出 願 昭52(1977)11月29日

東京都千代田区丸の内2丁目1  
番2号

㉓発 明 者 大塚巖弘

横浜市戸塚区戸塚町2342—16

㉔代 理 人 弁理士 内田明

外1名

明 細 書

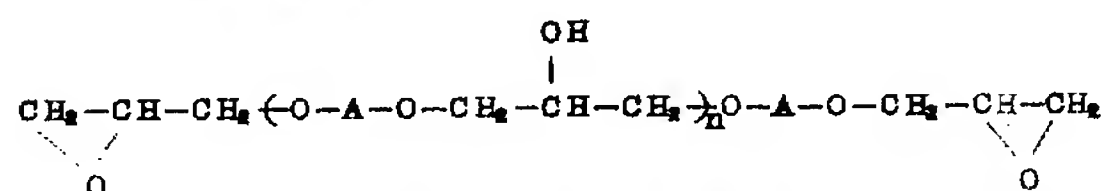
1. 発明の名称 エポキシ樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 1, 2—エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂(a)を二価フェノール類と反応させて高分子量エポキシ樹脂(b)を製造する方法において、触媒として第4級アンモニウム塩を使用することを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法。

2. エポキシ樹脂(a)が二価フェノール類、二価アルコール類あるいはこれらの組み合わせとエピクロルヒドリンより製造されるエポキシ樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲1のエポキシ樹脂の製造方法。

3. エポキシ樹脂(a)が



[ n : 0 ~ 4 の整数 A : 二価フェノール類  
残基 ] で表わされるエポキシ樹脂であること

を特徴とする特許請求の範囲1のエポキシ樹脂の製造方法。

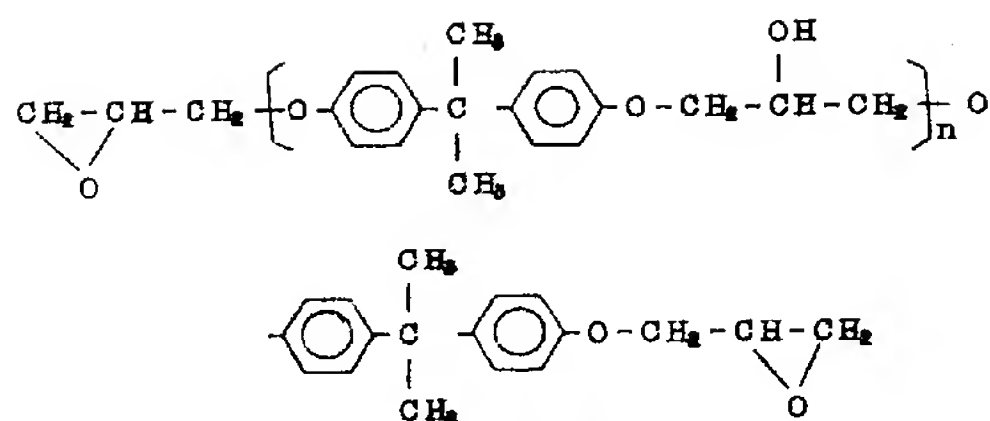
4. 2価フェノール類が  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_{X_h}-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_{X_k}-\text{OH}$

Y : 炭素数1~5のアルキレン基あるいはハロゲン化アルキレン基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{BO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、  
X : Cl あるいは Br、h, k : 0 ~ 4 の整数で表わされるビスフェノール類であることを特徴とする特許請求の範囲1のエポキシ樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は低分子量エポキシ樹脂より高分子量エポキシ樹脂を製造する方法に関するものである。

エポキシ樹脂はエポキシ基を2個以上有する熱硬化性樹脂であり、注型、FRP、接着剤、塗料その他の用途に広く使用されている。エポキシ樹脂の内、代表的なものは、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから製造される一般式



で表わされるエポキシ樹脂で、 $n$ は0以上の整数である。このエポキシ樹脂の内、特に高分子量のことを、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから製造する場合には、生成物の粘度が高く、脱塩酸反応および副生する食塩の除去などは困難である。このため、高分子量エポキシ樹脂を製造する方法として、低分子量エポキシ樹脂を2価フェノールと反応させ、高分子量のエポキシ樹脂を製造する方法が知られている。しかし、この方法では、フェノール性水酸基とエポキシ基の反応が遅く、しかも高温で反応を行う場合でも反応は一般に不完全であるため、この方法により得られた製品は熱安定性が悪いという欠点を有する。即ち、高温下に長時間放

モニウム塩である。また、4個の有機基の内少なくとも1個がアルキル基であり、他がフェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などの芳香族炭化水素基であつても良い。これら触媒の内特に好ましくは常温で液状のものである。

具体的な第4級アンモニウム塩としては、たとえばメチルトリカブリンルアンモニウムクロライド、メチルトリヘキシルアンモニウムブロマイド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラプロピルアンモニウムクロライド、ノニヘキサデシルトリブチルアンモニウムクロライドなどがある。またその使用量は特に限定されるものではないが、好ましくは2価フェノール類1モルに対して0.0001~0.005モルが適当である。高分子量エポキシ樹脂(b)の分子量は、原料エポキシ樹脂(a)と2価フェノール類との使用比

置した場合、軟化点、エポキシ当量等の物性値が大きく変化する。

本発明者は、低分子量エポキシ樹脂と二価フェノールとの反応を促進するために、種々の触媒を検討した。その結果、触媒として第4級アンモニウム塩が優れていることを見出した。即ち、本発明は、エポキシ樹脂(a)を二価フェノール類と反応させて高分子量エポキシ樹脂(b)を製造する方法において、触媒として第4級アンモニウム塩を使用することを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法である。本発明の方法で得られた高分子量エポキシ樹脂は、優れた色相及び熱安定性を有し、種々の用途に使用できるものである。

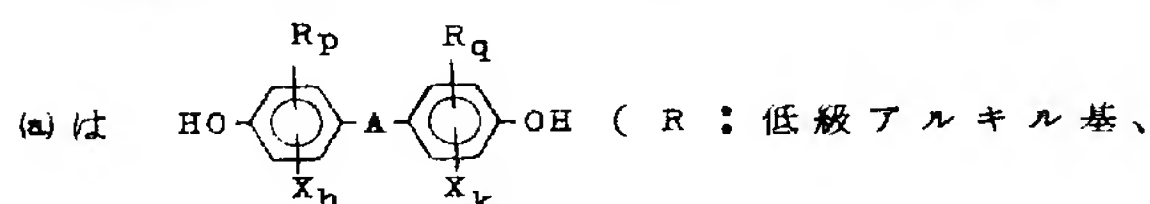
触媒である第4級アンモニウム塩は $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+\text{X}^-$ で表わされる化合物であり、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ はそれぞれ同一のあるいは異なる1個の有機基である。特に、 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ の少なくとも3個はアルキル基であり、広く使用されているものは4個の有機基がアルキル基であるテトラアルキルアン

モニウム塩に依存する。比較的分子量の高いエポキシ樹脂(b)を得るためには、1当量のエポキシ樹脂(a)を1当量よりも少い二価フェノール類と反応させる。数的に表わせば、本発明の使用反応成分の比率は、1当量のエポキシ樹脂(a)に対し、約0.1~0.9のフェノール性水酸基当量である。これにより、エポキシ樹脂(b)の分子量は、エポキシ樹脂(a)の分子量よりも、その約0.4~1.5倍だけ増大する。

反応の方法は特に限定されるものではないが、最も簡単で一般的な方法は、エポキシ樹脂(a)、二価フェノール類および触媒を無溶媒の状態で必要な温度下(たとえば通常100~200℃)で所定のエポキシ当量および平均分子量となるまで加熱攪拌することであり、この場合着色や分解を防ぐために不活性気体を通じるのが望ましい。その他、溶媒に原料を溶解して反応を行うこともできる。

本発明における原料であるエポキシ樹脂(a)は、低分子量あるいは低融点のエポキシ樹脂が用い

られる。このエポキシ樹脂(a)は、2価フェノール、2価アルコールとエピクロルヒドリンより製造されるエポキシ樹脂の他、3価以上のフェノール類、3価以上のアルコール類とエピクロルヒドリンより製造されるエポキシ樹脂やその他ポリオレフィン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂が使用できる。好ましいエポキシ樹脂



X: ハロゲン、p, q: 0 ~ 4 の整数、h, k: 0 ~ 4 の整数  $p+h \leq 4$ 、 $q+k \leq 4$ 、A: 炭素数 1 ~ 5 のアルキル基あるいはハロゲン化アルキレン基、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、または  $-O-$ ) で表わされるビスフェノール類とエピクロルヒドリンから製造されるエポキシ樹脂である。特に好ましいビスフェノール類は p, q が 0 であるたとえばビスフェノール A、テトラブロムビスフェノール A、テトラクロルビスフェノール A、ビ

の約 0.4 ~ 約 1.5 倍増大する。本発明により得られたエポキシ樹脂(b)は原料エポキシ樹脂(a)に比較して高融点であり、かつ従来の方法で得られた高融点エポキシ樹脂に比較して着色度が少い。しかも、熱安定性が良好であり、加熱下におけるエポキシ当量、融点、その他の性質の変化が少い。このエポキシ樹脂(b)は積層用、成形材料用、粉末塗装用等高融点のエポキシ樹脂を使用する用途に適している。また接着剤用、塗装用、注塑成型用、あるいはその他エポキシ樹脂が用いられる用途に使用できる。

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及び外部加熱源を備えた容器内にエポキシ当量 190、常温で液状のビスフェノール A - エピクロルヒドリン系エポキシ樹脂 268 部(重量部、以下同じ)、テトラブロムビスフェノール A 149 部

スフェノール B、テトラブロムビスフェノール B、ビスフェノール F などである。これらは単独で、あるいは 2 種以上を併用してエピクロルヒドリンと反応させ、エポキシ樹脂とされる。これらエポキシ樹脂(a)は通常分子量の異なる複数の化合物の混合物である。

低融点のエポキシ樹脂(a)の融点は特に限定されるものではないが、好ましくは約 80℃以下のも、特に約 60℃以下のものが適している。その平均分子量はハロゲンを含まないものでは約 1,000 以下である。

エポキシ樹脂(a)と反応させる 2 価フェノールとしては、エポキシ樹脂(a)の原料と同一のあるいは異なる種類の 2 価フェノール類が使用される。特に前記のビスフェノール類が好ましい。

得られるエポキシ樹脂(b)は原料エポキシ樹脂(a)の 2 分子あるいは 3 以上の分子が 2 価フェノールを介して結合したエポキシ樹脂と場合によつては未反応のエポキシ樹脂との混合物である。その平均分子量はエポキシ樹脂(a)の平均分子量

を加えた。容器を加熱し温度が 150℃に達しかつ系が均一になつた後、メチルトリカブリランモニウムクロライド(商品名 Aliquat 336 分子量 442) 0.16 部を加え、150℃で 5 時間加熱攪拌した。得られたエポキシ樹脂はエポキシ当量 505.5 で、ブチルカルビトール中の 40 wt% 固形分における色相はガードナー 1 以下であつた。このエポキシ樹脂の熱安定性を試験するために 120℃の炉中で 30 時間加熱したところ、エポキシ当量 507、となりその変化はわずかであつた。

#### 実施例 2

実施例 1 と同じエポキシ樹脂 284.5 部、ビスフェノール 107.5 部、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド 0.075 部を使用し、実施例 1 と同じ操作で 150℃240 分間反応させた。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 830、色相はガードナー 1 以下であつた。このエポキシ樹脂を 120℃の炉中で 30 時間加熱したところ、エポキシ当量は 836 となつ

た。

### 実施例 3

実施例 1 と同じエポキシ樹脂 299 部、ビスフェノール A 91.3 部、メチルトリヘキシルアンモニウムブロマイド 0.2 部を使用し、実施例 1 と同じ操作で 150℃、180 分間反応させた。得られたエポキシ樹脂のエポキシ当量は 51.1、色相はガードナー 1 以下であつた。このエポキシ樹脂を 120℃の炉中で 30 時間加熱したところエポキシ当量は 51.3 となつた。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 亮 一